

DERWENT-ACC-NO: 2002-150847

DERWENT-WEEK: 200220

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical information recording medium comprises
a
recording layer containing a methine pigment

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0074795 (March 16, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 2001260536 A	September 25, 2001	N/A
027 B41M 005/26		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2001260536A	N/A	2000JP-0074795
March 16, 2000		

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001260536A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An optical recording medium has a recording layer containing a specified oxanol type methine pigment (I).

DETAILED DESCRIPTION - In an optical recording medium provided with a recording layer capable of recording information by irradiating laser beams on the substrate, the layer contains a pigment compound of formula (I).

A = atomic groups completing a ring;

m = 1 or 2;

L11, L12, L13 = optionally substituted methine, where two methine substituents

M521 M530 M531 M540 M710 M903 M904 Q341 W001 W003
W030 W031 W032 W033 W034 W336
Markush Compounds
199806-B5003-N

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-019387

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-044751

properties and
colour-disappearing properties even on rapid development treatment,
when used
as photosensitive materials.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NEW OXONOL DYE CONTAIN METHINE GROUP USEFUL PHOTOGRAPH
DYE

PHOTOGRAPH IRRADIATE PREVENT DYE ANTIHALATION DYE

DERWENT-CLASS: E23 G06 P83

CPI-CODES: E25-B03; G06-A02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

D013 D019 D021 D022 D023 D024 D025 D029 D100 D199
F010 F019 F021 F029 G010 G020 G021 G040 G100 G221
H7 H720 H721 H724 H725 J5 J521 J522 L9 L942
L999 M1 M113 M115 M116 M126 M132 M134 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M240 M280 M281 M311 M313
M315 M321 M332 M343 M412 M511 M512 M520 M521 M522
M530 M531 M540 M710 M903 M904 Q341 W001 W003 W030
W336

Markush Compounds

199806-B5001-N

Chemical Indexing M4 *02*

Fragmentation Code

D013 D019 D021 D022 D023 D024 D025 D029 D100 D199
G010 G100 H602 H608 H609 H641 H642 H643 H7 H720
H724 H725 J011 J012 J013 J014 J131 J132 J133 J5
J522 K431 K499 L9 L942 L999 M1 M123 M126 M129
M133 M134 M135 M139 M210 M214 M233 M240 M280 M281
M282 M283 M313 M315 M321 M332 M333 M343 M344 M412
M512 M520 M530 M531 M540 M710 M903 M904 Q341 W001
W003 W030 W031 W032 W033 W034 W336

Markush Compounds

199806-B5002-N

Chemical Indexing M4 *03*

Fragmentation Code

D011 D013 D019 D021 D022 D023 D029 D100 D199 D601
F012 F111 F431 G013 G100 H103 H141 H7 H720 J011
J012 J013 J014 J131 J132 J133 J5 J521 J522 K431
K499 L9 L942 L999 M1 M123 M126 M132 M210 M211
M273 M280 M282 M311 M321 M343 M412 M511 M512 M520

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-260536

(P2001-260536A)

(43)公開日 平成13年9月25日(2001.9.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 6 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 6	B 4 1 M 5/26	Y 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 27 頁)

(21)出願番号 特願2000-74795(P2000-74795)

(22)出願日 平成12年3月16日(2000.3.16)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 斎藤 直樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA48 FA12

FA14 FA23 FB42

5D029 JA04 JC02 JC20

(54)【発明の名称】 光情報記録媒体、情報記録方法、及び色素化合物

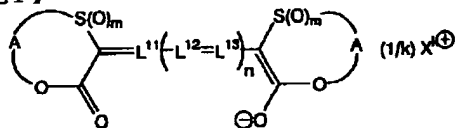
(57)【要約】

【課題】優れた記録特性を有すると共に、その記録特性を長期間に渡り維持することができる高い安定性を有する光情報記録媒体を提供する。記録光の波長に応じた設計が容易な記録層を有するヒートモード型の光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】基板上にレーザ照射により情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(I)で表される色素化合物を含有する。

一般式(I)：

【化1】



X^{k+}は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。

式中、Aは硫黄原子と酸素原子とを連結して環を形成するのに必要な原子群を表し、mは1または2の整数を表し、L¹¹、L¹²及びL¹³は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、nは0乃至3の整数を表し、

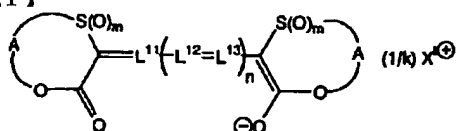
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上にレーザ照射により情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(I)で表される色素化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

一般式(I)：

【化1】

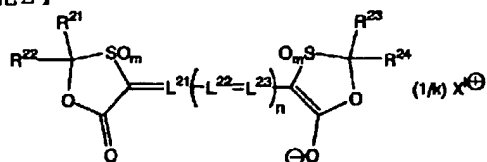


〔式中、Aは硫黄原子と酸素原子とを連結して環を形成するのに必要な原子群を表し、mは1または2の整数を表し、L¹¹、L¹²及びL¹³は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、nは0乃至3の整数を表し、L¹¹、L¹²及びL¹³のうちの任意の2つが連結して環を形成していてもよく、nが2以上の整数のとき、複数個の-L¹²=L¹³-は同一であっても異なってもよく、X^{k+}は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。〕

【請求項2】前記一般式(I)で表される色素化合物が下記一般式(II)で表される色素化合物である請求項1に記載の光情報記録媒体。

一般式(II)：

【化2】

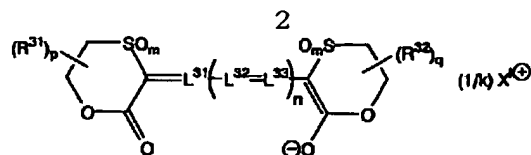


〔式中、R²¹、R²²、R²³及びR²⁴は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、R²¹とR²²、R²³とR²⁴は互いに連結して環を形成していてもよく、mは1または2の整数を表し、L²¹、L²²及びL²³は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、L²¹、L²²及びL²³のうちの任意の2つが連結して環を形成していてもよく、nは0乃至3の整数を表し、nが2以上の整数のとき、複数個の-L²²=L²³-は同一であっても異なってもよく、X^{k+}は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。〕

【請求項3】前記一般式(I)で表される色素化合物が下記一般式(III)で表される色素化合物である請求項1に記載の光情報記録媒体。

一般式(III)：

【化3】



10

〔式中、R³¹及びR³²は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、p及びqはそれぞれ独立に0乃至4の整数を表し、p及びqの少なくとも一方が2以上の整数のとき、複数個のR³¹同士またはR³²同士は互いに連結して環を形成していてもよく、mは1または2の整数を表し、L³¹、L³²及びL³³は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、L³¹、L³²及びL³³のうちの任意の2つが互いに連結して環を形成していてもよく、nは0乃至3の整数を表し、nが2以上の整数のとき、複数個の-L³²=L³³-は同一であっても異なってもよく、X^{k+}は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。〕

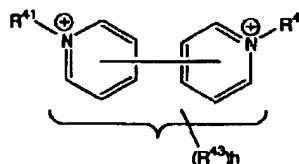
20

【請求項4】前記X^{k+}が4級アンモニウムイオンである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】前記X^{k+}が下記一般式(IV)で表されるオニウムイオンである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の光情報記録媒体。

一般式(IV)：

【化4】



30

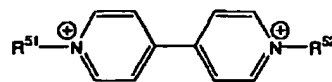
〔式中R⁴¹及びR⁴²は各々独立にアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、R⁴³は置換基を表し、hは0乃至8の整数を表し、hが2以上の整数のとき、複数個のR⁴³は各々同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成していてもよい。〕

40

【請求項6】前記X^{k+}が下記一般式(V)で表されるオニウムイオンである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の光情報記録媒体。

一般式(V)：

【化5】



〔式中、R⁵¹およびR⁵²は各々独立にアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。〕

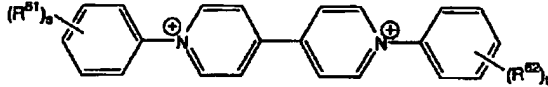
50

【請求項7】前記X^{k+}が下記一般式(VI)で表される

オニウムイオンである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の光情報記録媒体。

一般式(VI) :

【化6】



【式中、 R^{61} 及び R^{62} はそれぞれ独立にベンゼン環上の置換基を表し、s及びtはそれぞれ独立に0乃至5の整数を表し、s及びtの少なくとも一方が2以上の整数のとき、複数個の R^{61} 又は R^{62} は互いに同一でも異なってもよく、また複数個の R^{61} 同士または複数個の R^{62} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。】

【請求項8】前記録層上に金属からなる光反射層が設けられている請求項1乃至7のいずれか1項に記載の光情報記録媒体。

【請求項9】前記録層上方に保護層が設けられている請求項1乃至8のいずれか1項に記載の光情報記録媒体。

【請求項10】請求項1乃至9のいずれか1項に記載の光情報記録媒体に、波長が750~850nmのレーザー光を照射して情報を記録する情報記録方法。

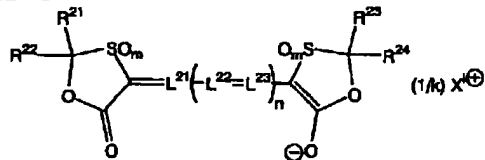
【請求項11】請求項1乃至9のいずれか1項に記載の光情報記録媒体に、波長が600~700nmのレーザー光を照射して情報を記録する情報記録方法。

【請求項12】請求項1乃至9のいずれか1項に記載の光情報記録媒体に、波長が550nm以下のレーザー光を照射して情報を記録する情報記録方法。

【請求項13】下記一般式(II)で表される色素化合物。

一般式(II) :

【化7】



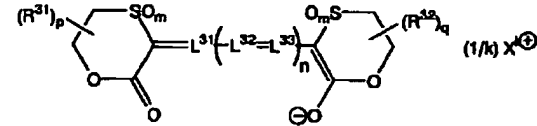
【式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、 R^{21} と R^{22} 、 R^{23} と R^{24} は互いに連結して環を形成していてもよく、mは1または2の整数を表し、 L^{21} 、 L^{22} 及び L^{23} は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、 L^{21} 、 L^{22} 及び L^{23} のうちの任意の2つが連結して環を形成していてもよく、nは0乃至3の整数を表し、nが2以上の整数のとき、複数個の $-L^{22}=L^{23}-$ は同一であっても異なってもよく、 X^{k+} は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。】

【請求項14】下記一般式(III)で表される色素化合物。

物。

一般式(III) :

【化8】



【式中、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、p及びqはそれぞれ独立に0乃至4の整数を表し、p及びqの少なくとも一方が2以上の整数のとき、複数個の R^{31} 同士または R^{32} 同士は互いに連結して環を形成していてもよく、mは1または2の整数を表し、 L^{31} 、 L^{32} 及び L^{33} は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、 L^{31} 、 L^{32} 及び L^{33} のうちの任意の2つが互いに連結して環を形成していてもよく、nは0乃至3の整数を表し、nが2以上の整数のとき、複数個の $-L^{32}=L^{33}-$ は同一であっても異なってもよく、 X^{k+} は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー照射により情報の記録及び再生を行うことができる光情報記録媒体、この光情報記録媒体を用いた情報記録方法、及びこの光情報記録媒体に使用する色素化合物に関し、特に、近赤外レーザーや可視レーザーを用いて情報を記録するのに適した、例えば追記型の光ディスク(CD-R)や追記型のデジタル・ビデオ・ディスク(DVD-R)のような光情報記録媒体とこの光情報記録媒体を用いた情報記録方法、及びこの光情報記録媒体に使用する色素化合物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来から、レーザー光により一回限りの情報の記録が可能な追記型光情報記録媒体(光ディスク)は、CD-Rと称され、広く知られている。これらCD-Rは、射出成形等により基板上にピットを形成して情報を記録していた従来のCDに比べて、少量のCDを手頃な価格でしかも迅速に作製することができる、という利点を有しており、最近のパーソナルコンピュータの普及に伴ってその需要も増大している。

【0003】このCD-R型の光情報記録媒体の代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる光反射層、さらに樹脂製の保護層をこの順に積層したものである。そしてこの光ディスクへの情報の記録は、近赤外域のレーザー光(通常は780nm付近の波長のレーザー光)を光ディスクに照射することにより行われ、色素記録層の照射部分がその光を

吸収して局所的に発熱変形（例えば、ビットなどの生成）することにより情報が記録される。一方、情報の再生は、通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を光ディスクに照射して、色素記録層が発熱変形した部位（記録部分）と変形していない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより行われている。

【0004】CD-Rに記録した情報を市販のCDプレーヤを用いて再生するためには、再生光である波長780nmの光に対する反射率が十分に高いことが必要である。色素記録層上に設けられた金属製の光反射層で反射される光量を多くするためには、色素記録層での光吸収率が低い方が良く、色素の吸収極大波長は780nmより短波長側に在る方が良い。しかしながら、吸収極大波長が短波長側にある色素を用いると、780nmにおける記録部分と未記録部分との反射率の差が少なくなり、その違いを検出することが困難になる、という問題が生じる。従って、CD-Rにおいては、780nmの光に対する反射率が高く（即ち、780nmの光に対する光吸収率が低く）、かつ記録感度が高い色素化合物が用いられている。このような色素としては、例えば特開昭64-40382号公報、特開平4-175188号公報、あるいは「機能性色素の最新応用技術」（シー・エム・シー、1996年4月発行、第3章の6）に記載の色素が挙げられるが、反射率と記録感度の両方の特性を満足する色素の選択は難しく、必ずしも充分な性能が得られているわけではない。

【0005】また、最近では、CD-Rより高密度の記録が可能な媒体として、追記型デジタル・ビデオ・ディスク（DVD-R）と称される光ディスクが提案され（例えば、「日経ニューメディア」別冊「DVD」、1995年発行）、実用化されている。このDVD-Rは、通常、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、光反射層、及び保護層をこの順に積層したディスク2枚を記録層を内側にして貼り合わせた構造、あるいはこのディスクと同じ形状の円盤状保護基板とを記録層を内側にして貼り合わせた構造を有しており、透明な円盤状基板には、記録時に照射されるレーザ光をトラッキングするための案内溝（プレグルーブ）が、CD-Rの半分以下（0.74～0.8μm）という狭い溝幅で形成されている。

【0006】このDVD-Rでは、情報の記録及び再生は、可視域のレーザ光（通常は630～680nmの範囲の波長のレーザ光）を光ディスクに照射することにより行われており、このようにCD-Rより短い波長の光で記録を行うことにより、より高密度での記録を可能にしている。このように記録光の波長がCD-Rより短いので、DVD-Rの設計に当っては、色素記録層に用いる色素の吸収極大波長もこれに合わせて短波長化させる必要がある。一般に、色素の吸収極大波長は、その光吸収の原因であるπ電子系の広がりが大きいほど長波長に

なることが知られており、特に従来多くの光ディスクに使用されているシアニン色素の場合には、共役メチン鎖の長さが長いほど長波長になる。即ち、色素の吸収極大波長を短波長化させるためには、共役メチン鎖を短くすることが有効である。

【0007】しかしながら、共役メチン鎖を短くすると、今度は吸光係数が小さくなるので、必然的に記録感度（変調度）が低下する。このためDVD-R用の色素として、単に従来のCD-R用色素より共役メチン鎖が短く短波長側に吸収極大波長を有する色素を用いただけでは、満足すべき性能を得ることは困難である。従って、DVD-Rの記録波長の光に対し優れた記録特性を有する色素化合物の開発が必要である。

【0008】また、最近では、DVD-Rは大容量記録媒体としての地位を築きつつあるが、昨今のインターネット等の情報ネットワークやハイビジョンTVの急速な普及に伴い、高画質な画像情報が簡単に取り出せるようになってきており、これらの画像情報を安価且つ簡便に記録するために、更に大容量の記録媒体が必要とされている。このため従来の記録波長（780nmまたは630nm）より更に短波長の光で高密度の記録を行うことができる大容量記録媒体の開発が進められている。例えば、特開平11-53758号公報には、有機色素を含む記録層を備えた光情報記録媒体に波長530nm以下のレーザ光を照射することにより、情報の記録及び再生を行う記録再生方法が開示されている。ここでは、金属アゾ系色素、キノフタロン系色素、又はトリメチンシアニン色素を含む記録層を備えた光情報記録媒体に、青色（波長410nm）又は青緑色（波長515nm）の半導体レーザを用いてレーザ光が照射されている。上述の記録媒体の大容量化を実現する上でも、より優れた記録特性を有する色素化合物の開発が鍵となる。

【0009】また、本出願人は、特開昭63-209995号公報に、オキソノール色素を含む記録層を基板上に設けた光情報記録媒体を提案しており、この光情報記録媒体は優れた記録再生特性を有すると共に、その記録再生特性を比較的長期間に渡り維持することができる高い安定性を有している。しかしながら、近年のCD及びDVDの用途拡大に伴って記録特性及び安定性に対する要求は益々高まる一方であり、更に優れた記録再生特性及び安定性を有する記録媒体の開発が望まれている。

【0010】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、優れた記録特性を有すると共に、その記録特性を長期間に渡り維持することができる高い安定性を有する光情報記録媒体、及びこの光情報記録媒体を用いた情報記録方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、記録光の波長に応じた設計が容易な記録層を有する光情報記録媒体、及びこの光情報記録媒体を用いた情報記録方法を提供することにある。また、本発明の更に他の目的は、優れた記録特性を有し、

光情報記録媒体の記録層色素として使用可能な新規な色素化合物を提供することにある。

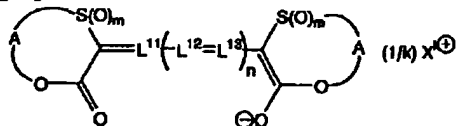
【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に記載の光情報記録媒体は、基板上にレーザ照射により情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(I)で表される色素化合物を含有することを特徴とする。

一般式(I)：

【0012】

【化9】



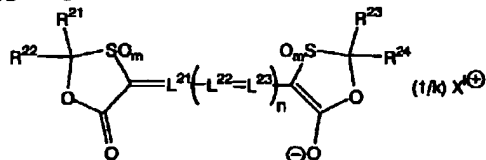
〔式中、Aは硫黄原子と酸素原子とを連結して環を形成するのに必要な原子群を表し、mは1または2の整数を表し、L¹¹、L¹²及びL¹³は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、nは0乃至3の整数を表し、L¹¹、L¹²及びL¹³のうちの任意の2つが連結して環を形成していてもよく、nが2以上の整数のとき、複数個の-L¹²=L¹³-は同一であっても異なってもよく、X^{k+}は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。〕

【0013】請求項2に記載の光情報記録媒体は、請求項1に記載の発明において、前記一般式(I)で表される色素化合物が下記一般式(II)で表される色素化合物であることを特徴とする。

一般式(II)：

【0014】

【化10】



〔式中、R²¹、R²²、R²³及びR²⁴は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、R²¹とR²²、R²³とR²⁴は互いに連結して環を形成していてもよく、mは1または2の整数を表し、L²¹、L²²及びL²³は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、L²¹、L²²及びL²³のうちの任意の2つが連結して環を形成していてもよく、nは0乃至3の整数を表し、nが2以上の整数のとき、複数個の-L²²=L²³-は同一であっても異なってもよく、X^{k+}は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。〕

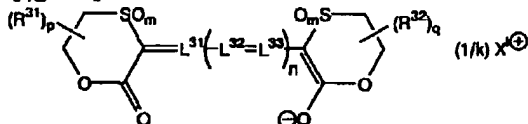
【0015】請求項3に記載の光情報記録媒体は、請求

項1に記載の発明において、前記一般式(I)で表される色素化合物が下記一般式(III)で表される色素化合物であることを特徴とする。

一般式(III)：

【0016】

【化11】



10

〔式中、R³¹及びR³²は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、p及びqはそれぞれ独立に0乃至4の整数を表し、p及びqの少なくとも一方が2以上の整数のとき、複数個のR³¹同士またはR³²同士は互いに連結して環を形成していてもよく、mは1または2の整数を表し、L³¹、L³²及びL³³は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、L³¹、L³²及びL³³のうちの任意の2つが互いに連結して環を形成していてもよく、nは0乃至3の整数を表し、nが2以上の整数のとき、複数個の-L³²=L³³-は同一であっても異なってもよく、X^{k+}は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。〕

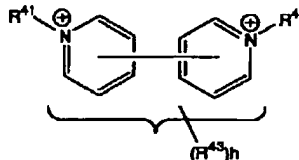
【0017】請求項4に記載の光情報記録媒体は、請求項1～3のいずれか1項に記載の発明において、前記X^{k+}が4級アンモニウムイオンであることを特徴とする。

【0018】請求項5に記載の光情報記録媒体は、請求項1～3のいずれか1項に記載の発明において、前記X^{k+}が下記一般式(IV)で表されるオニウムイオンであることを特徴とする。

一般式(IV)：

【0019】

【化12】



40

〔式中R⁴¹及びR⁴²は各々独立にアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、R⁴³は置換基を表し、hは0乃至8の整数を表し、hが2以上の整数のとき、複数個のR⁴³は各々同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成していてもよい。〕

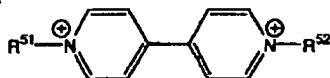
【0020】請求項6に記載の光情報記録媒体は、請求項1～3のいずれか1項に記載の発明において、前記X^{k+}が下記一般式(V)で表されるオニウムイオンであることを特徴とする。

9

一般式(V):

【0021】

【化13】



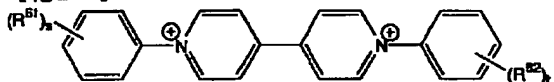
〔式中、R⁵¹およびR⁵²は各々独立にアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。〕

【0022】請求項7に記載の光情報記録媒体は、請求項1〜3のいずれか1項に記載の発明において、前記X^{k+}が下記一般式(VI)で表されるオニウムイオンであることを特徴とする。

一般式(VI):

【0023】

【化14】



〔式中、R⁶¹及びR⁶²はそれぞれ独立にベンゼン環上の置換基を表し、s及びtはそれぞれ独立に0乃至5の整数を表し、s及びtの少なくとも一方が2以上の整数のとき、複数個のR⁶¹又はR⁶²は互いに同一でも異なってもよく、また複数個のR⁶¹同士または複数個のR⁶²同士は互いに連結して環を形成していてもよい。〕

【0024】請求項8に記載の光情報記録媒体は、請求項1〜7のいずれか1項に記載の発明において、前記記録層上に金属からなる光反射層が設けられていることを特徴とする。請求項9に記載の光情報記録媒体は、請求項1〜8のいずれか1項に記載の発明において、前記記録層上方に保護層が設けられていることを特徴とする。

【0025】請求項10に記載の情報記録方法は、請求項1〜9のいずれか1項に記載の光情報記録媒体に、波長が750〜850nmのレーザー光を照射して情報を記録することを特徴とする。請求項11に記載の情報記録方法は、請求項1〜9のいずれか1項に記載の光情報記録媒体に、波長が600〜700nmのレーザー光を照射して情報を記録することを特徴とする。請求項12に記載の情報記録方法は、請求項1〜9のいずれか1項に記載の光情報記録媒体に、波長が550nm以下のレーザー光を照射して情報を記録することを特徴とする。

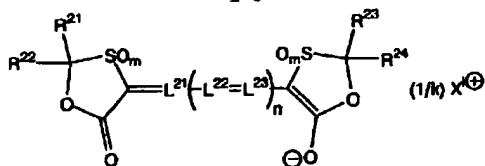
【0026】請求項13に記載の色素化合物は、下記一般式(II)で表される色素化合物であることを特徴とする。

一般式(II):

【0027】

【化15】

10



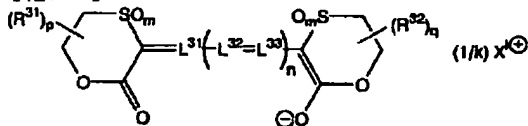
〔式中、R²¹、R²²、R²³及びR²⁴は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、R²¹とR²²、R²³とR²⁴は互いに連結して環を形成していてもよく、mは1または2の整数を表し、L²¹、L²²及びL²³は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、L²¹、L²²及びL²³のうちの任意の2つが連結して環を形成していてもよく、nは0乃至3の整数を表し、nが2以上の整数のとき、複数個の-L²²=L²³-は同一であっても異なってもよく、X^{k+}は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。〕

【0028】請求項14に記載の色素化合物は、下記一般式(III)で表される色素化合物であることを特徴とする。

一般式(III):

【0029】

【化16】



〔式中、R³¹及びR³²は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、p及びqはそれぞれ独立に0乃至4の整数を表し、p及びqの少なくとも一方が2以上の整数のとき、複数個のR³¹同士またはR³²同士は互いに連結して環を形成していてもよく、mは1または2の整数を表し、L³¹、L³²及びL³³は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、L³¹、L³²及びL³³のうちの任意の2つが互いに連結して環を形成していてもよく、nは0乃至3の整数を表し、nが2以上の整数のとき、複数個の-L³²=L³³-は同一であっても異なってもよく、X^{k+}は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。〕

【0030】本発明の光情報記録媒体は、基板上に設けられたレーザー照射により情報の記録が可能な記録層に、前記一般式(I)で表される色素化合物を含有することを特徴とするものであり、この一般式(I)で表される色素化合物を記録光の波長に応じて適宜代えることにより、CD-Rに用いられる波長領域のレーザー光だけでなく、より短い波長領域のレーザー光に対しても、高い記録感度、高い反射率、及び高い変調度を与える等の優れた記録特性を有すると共に、その記録特性を長期間に渡り

維持することができる高い安定性を有する光情報記録媒体を提供することができる。

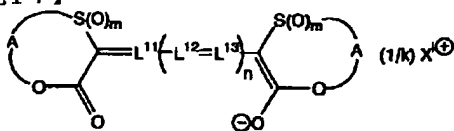
【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光情報記録媒体、情報記録方法、及び色素化合物について詳細に説明する。まず、下記一般式(I)で表される本発明の色素化合物について説明する。

一般式(I)：

【0032】

【化17】



【0033】式中、Aは硫黄原子と酸素原子とを連結して環を形成するのに必要な原子群を表し、mは1または2の整数を表し、L¹¹、L¹²及びL¹³は各々独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、nは0乃至3の整数を表し、L¹¹、L¹²及びL¹³のうちの任意の2つが連結して環を形成していてもよく、nが2以上の整数のとき、複数個の-L¹²=L¹³-は同一であっても異なってもよく、X^{k+}は有機又は無機のk価のカチオンを表し、kは1乃至5の整数を表す。

【0034】一般式(I)においてAで表される原子群は、炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子を含むことが好ましく、炭素原子、酸素原子及び窒素原子を含むことがより好ましく、炭素原子を含むことが特に好ましい。また、一般式(I)において、mは硫黄原子に結合する酸素原子数を表し、mが2であることが好ましい。

【0035】一般式(I)においてL¹¹、L¹²及びL¹³で表されるメチン基は、無置換でも置換基を有していても良く、置換基の例としては、例えば以下に記載のものを挙げることができる。炭素原子数1~20の鎖状または環状のアルキル基(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル)、炭素原子数6~18の置換または無置換のアリール基(例えば、フェニル、クロロフェニル、アニシル、トルイル、2,4-ジ-tert-アミル、1-ナフチル)、アルケニル基(例えば、ビニル、2-メチルビニル)、アルキニル基(例えば、エチニル、2-メチルエチニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、ブチルチオ、ベンジルチオ、3-メトキシプロピルチオ)、アリールチオ基(例

えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、炭素原子数1~10のカルバモイル基、炭素原子数1~10のアミド基、炭素原子数2~12のイミド基、炭素原子数2~10のアシルオキシ基、炭素原子数2~10のアルコキシカルボニル基、ヘテロ環基(例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルなどの芳香族ヘテロ環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピラン環、チオピラン環、ジオキサン環、ジチオラン環などの脂肪族ヘテロ環)。

【0036】L¹¹、L¹²及びL¹³で表されるメチン基は、無置換のメチン基あるいは置換基として炭素原子数1~4のアルキル基(例、メチル、エチル)、フェニル、塩素原子、炭素原子数1~8のカルバモイル、炭素原子数1~8のアミド、炭素原子数2~8のイミドを有するメチン基であることが好ましく、特に無置換のメチン基、置換基としてメチル、フェニル又は塩素原子を有するメチン基が好ましい。置換位置は、メチン鎖の中央のメチン基(メソ位)上が特に好ましい。

【0037】一般式(I)において、nは-L¹²=L¹³-の数を表し、nによりメチン鎖の長さが決定される。記録再生に用いられるレーザー光の波長に応じて好適なnの値を選択することができ、波長700nm以上の場合にはnは3が好ましく、波長600~700nmの場合にはnは1または2が好ましく、波長600nm以下の場合にはnは0又は1が好ましい。特に、nが3の色素化合物は波長750~850nmの半導体レーザーでの記録に適しており、nが1又は2の色素化合物は波長630~660nmの半導体レーザーでの記録に適しており(但し、一般式(I)のAが色素化合物の最大吸収波長を長波長化するような基または共役構造等を有する場合には、n=2よりn=1の方が好ましい)、nが0の色素化合物は波長550nm以下の半導体レーザーでの記録に適している。なお、nが2以上の整数のとき、複数個の-L¹²=L¹³-は同一でも異なってもよい。

【0038】L¹¹、L¹²及びL¹³のうちの任意の2つが連結して環を形成していても良く、環が形成される場合、環員数は5~7が好ましく、5又は6がより好ましく、特に6が好ましい。この環の構成原子としては炭素原子、酸素原子又は窒素原子が好ましく、炭素原子又は酸素原子がより好ましく、炭素原子が特に好ましい。

【0039】一般式(I)においてX^{k+}は、有機又は無機のk価のカチオンを表す。kは1~5の整数であり、kは1~4の整数が好ましく、1または2がより好ましく、特に2が好ましい。一般式(I)においてX^{k+}で表される無機のカチオンとしては、プロトン、アルカリ金属イオン(リチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(カルシウムイオ

ン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン、アルミニウムイオン)、及び遷移金属イオン(ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、クロムイオン、マンガンイオン、パラジウムイオン)等の金属イオンが挙げられる。中でもアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンが好ましく、特にアルカリ金属イオンが好ましい。

【0040】一般式(I)において X^{k+} で表される有機のカチオンとしては、オニウムイオンが好ましく、例えばアンモニウムイオン、オキソニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン、セレノニウムイオン、ヨードニウムイオンが挙げられるが、中でも第4級アンモニウムイオンが好ましい。

【0041】第4級アンモニウムイオンは、一般に第3級アミン(例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N, N-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン)または含窒素ヘテロ環(例えば、ピリジン、ピコリン、2, 2'-ジピリジル、4, 4'-ジピリジル、1, 10-フェナントリン、キノリン、オキサゾール、チアゾール、N-メチルイミダゾール、ピラジン、テトラゾール)を、アルキル化(メンシュトキン反応)、アラルキル化、アルケニル化、アルキニル化、アリール化、またはヘテロ環化することにより得ることができる。

【0042】 X^{k+} で表される第4級アンモニウムイオンとしては、含窒素ヘテロ環からなる第4級アンモニウムイオンが好ましく、特に第4級ピリジニウムイオンが好ましい。

【0043】 X^{k+} で表されるオニウムイオンは、前記一般式(IV)で表されるものが特に好ましい。これらの化合物は、例えば、特開昭61-148162号公報に記載されている、対応するジピリジルと目的置換基を持つハロゲン化物とのメンシュトキン反応や、特開昭51-16675号公報や特開平1-96171号公報に記載の方法に準ずるアリール化反応により、容易に合成することができる。

【0044】一般式(IV)において R^{41} もしくは R^{42} で表されるアルキル基は、炭素原子数1~18のアルキル基が好ましく、炭素原子数1~8のアルキル基がより好ましく、直鎖、分岐または環状であってもよく、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、イソアミル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチルを挙げることができる。

【0045】一般式(IV)において R^{41} もしくは R^{42} で表されるアルケニル基は、炭素原子数2~18のアルケニル基が好ましく、炭素原子数2~8のアルケニル基がより好ましく、例えばビニル、2-プロペニル、2-メチルプロペニル、1, 3-ブタジエニルを挙げることが

できる。一般式(IV)において R^{41} もしくは R^{42} で表されるアルキニル基は、炭素原子数2~18のアルキニル基が好ましく、炭素原子数2~8のアルキニル基がより好ましく、例えばエチニル、プロピニル、3, 3-ジメチルプロピニルを挙げることができる。

【0046】一般式(IV)において R^{41} もしくは R^{42} で表されるアリール基は、炭素原子数6~18のアリール基が好ましく、炭素原子数6~10のアリール基がより好ましく、例えばフェニル、1-ナフチル、2-ナフチルを挙げることができる。一般式(IV)において R^{41} もしくは R^{42} で表されるヘテロ環基は、炭素原子数4~7の飽和または不飽和のヘテロ環基が好ましく、含有されるヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましく、例えば4-ピリジル、2-ピリジル、2-ピラジル、2-ピリミジル、4-ピリミジル、2-イミダゾリル、2-フリル、2-チオフェニル、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチオキサゾリルを挙げることができる。

【0047】また、一般式(IV)の R^{41} および R^{42} は更に置換基を有していてもよく、置換基としては一般式(I)の L^{11} 、 L^{12} 及び L^{13} の置換基として挙げた基を挙げることができる。

【0048】一般式(IV)において R^{43} で表される置換基は、ピリジン環上の置換基を表し、一般式(IV)において R^{43} で表される置換基としては、一般式(I)の L^{11} 、 L^{12} 及び L^{13} の置換基として挙げた基を挙げることができ、好ましくは炭素原子数1~18のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数1~8の無置換アルキル基である。一般式(IV)において、hは R^{43} で表される置換基の数を表し、hは0~8の整数である。hは0~4の整数が好ましく、0~2の整数がより好ましく、特に0が好ましい。

【0049】一般式(IV)において、2つのピリジン環は何れの位置で連結していてもよいが、ピリジン環の2位もしくは4位で連結するのが好ましく、特に両ピリジン環の4位同士で連結した前記一般式(V)で表される構造が好ましい。一般式(V)における R^{51} および R^{52} は、それぞれ一般式(IV)における R^{41} および R^{42} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0050】 X^{k+} で表されるオニウムイオンは、前記一般式(VI)で表されるものがより好ましい。一般式(VI)において、 R^{61} 及び R^{62} で表されるベンゼン環上の置換基としては、一般式(I)の L^{11} 、 L^{12} 及び L^{13} の置換基として挙げた基を挙げることができ、好ましくはハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数6~15のアリール基、炭素原子数4~7の飽和または不飽和のヘテロ環基、炭素原子数1~20のアシル基、炭素原子数1~20のアシルアミド基、炭素原子数2~20のアルコキシカルボニル基、炭素原子数0~20カルバモイル基、炭素原子数1~10

のスルホニル基、炭素原子数1~10のスルホンアミド基、炭素原子数0~20のスルファモイル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基又は炭素原子数6~15のアリールオキシ基であり、より好ましくは塩素原子、臭素原子、炭素原子数1~8の無置換アルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数4~6の飽和または不飽和のヘテロ環基、炭素原子数2~10のアシル基、炭素原子数2~10のアシルアミド基、炭素原子数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素原子数0~10カルバモイル基、炭素原子数1~6のスルホニル基、炭素原子数1~6のスルホンアミド基、炭素原子数0~10のスルファモイル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基又は炭素原子数6~10のアリールオキシ基である。これら R^{61} 及び R^{62} で表される置換基は、更に置換基を有していてもよく、その置換基の例としては、一般式(I)の L^{11} 、 L^{12} 及び L^{13} の置換基として挙げた基を挙げることができる。

【0051】一般式(VI)において、 s は R^{61} で表される置換基の数を表し、 t は R^{62} で表される置換基の数を表す。 s 及び t はそれぞれ独立に0~5の整数を表し、 s 及び t の少なくとも一方が2以上の整数のとき、複数の R^{61} 又は R^{62} は互いに同一でも異なっているてもよく、また複数の R^{61} 同士または複数の R^{62} 同士は互いに連結して環を形成しているてもよい。

【0052】一般式(I)で表される色素化合物の中でも、一般式(II)又は一般式(III)で表される色素化合物が特に好ましい。一般式(II)において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} で表されるアルキル基は、炭素原子数1~18のアルキル基が好ましく、炭素原子数1~8のアルキル基がより好ましく、直鎖、分岐または環状であつてもよく、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 s -ブチル、イソアミル、 n -ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、 n -オクチルを挙げることができる。

【0053】一般式(II)において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} で表されるアリール基は、炭素原子数6~18のアリール基が好ましく、炭素原子数6~10のアリール基が好ましく、例えばフェニル、1-ナフチル、2-ナフチルを挙げることができる。

【0054】一般式(II)において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} で表されるアラルキル基は、炭素原子数7~18のアラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル、アニシル)が好ましく、特にベンジルが好ましい。

【0055】一般式(II)において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} で表されるヘテロ環基は、炭素原子数4~7の飽和または不飽和のヘテロ環基が好ましく、含有されるヘテロ原子としては特に窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましく、例えば4-ピリジル、2-ピリジル、2-ピラジル、2-イミダゾリル、2-フリル、2-チオフェニル、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチオキサ

ゾリルを挙げることができる。

【0056】一般式(II)において R^{21} と R^{22} 、 R^{23} と R^{24} は互いに連結して環を形成している場合が好ましい。この環の構成原子としては、炭素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子が好ましく、炭素原子、酸素原子及び窒素原子がより好ましく、炭素原子が特に好ましい。環員数は5~8が好ましく、5または6がより好ましく、特に6が好ましい。

【0057】一般式(II)において、 m 、 n 、 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 及び X^{k+} の好ましい範囲は、それぞれ一般式(I)における m 、 n 、 L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 及び X^{k+} の好ましい範囲と同様である。

【0058】一般式(III)において R^{31} 及び R^{32} で表されるアルキル基は、炭素原子数1~18のアルキル基が好ましく、炭素原子数1~8のアルキル基が好ましく、直鎖、分岐または環状であつてもよく、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 s -ブチル、イソアミル、 n -ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、 n -オクチルを挙げることができる。

【0059】一般式(III)において R^{31} 及び R^{32} で表されるアルケニル基は、炭素原子数2~18のアルケニル基が好ましく、炭素原子数2~8のアルケニル基がより好ましく、例えばビニル、2-プロペニル、2-メチルプロペニル、1,3-ブタジエニルを挙げることができる。

【0060】一般式(III)において R^{31} 及び R^{32} で表されるアルキニル基は、炭素原子数2~18のアルキニル基が好ましく、炭素原子数2~8のアルキニル基がより好ましく、例えばエチニル、プロピニル、3,3-ジメチルブチニルを挙げることができる。

【0061】一般式(III)において R^{31} 及び R^{32} で表されるアリール基は、炭素原子数6~18のアリール基が好ましく、炭素原子数6~10のアリール基がより好ましく、例えばフェニル、1-ナフチル、2-ナフチルを挙げることができる。

【0062】一般式(III)において R^{31} 及び R^{32} で表されるアラルキル基は、炭素原子数7~18のアラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル、アニシル)が好ましく、特にベンジルが好ましい。

【0063】一般式(III)において R^{31} 及び R^{32} で表されるヘテロ環基は、炭素原子数4~7の飽和または不飽和のヘテロ環基が好ましく、含有されるヘテロ原子としては特に窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましく、例えば4-ピリジル、2-ピリジル、2-ピラジル、2-イミダゾリル、2-フリル、2-チオフェニル、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチオキサゾリルを挙げることができる。

【0064】一般式(III)において、 p は R^{31} で表される置換基の数を表し、 q は R^{32} で表される置換基の数

を表す。p及びqはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、p及びqは0～2の整数が好ましく、1又は2がより好ましく、特に2が好ましい。p及びqの少なくとも一方が2以上の整数のとき、複数個の R^{31} 又は R^{32} は互いに同一でも異なっているもよく、また複数個の R^{31} 同士または複数個の R^{32} 同士は互いに連結して環を形成しているもよい。この環の構成原子としては、炭素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子が好ましく、炭素原子、酸素原子及び窒素原子がより好ましく、炭素原子が特に好ましい。環員数は5～8が好ましく、5または6

がより好ましく、特に6が好ましい。
【0065】一般式(III)において、m、n、 L^{31} 、 L^{32} 、 L^{33} 及び X^{k+} の好ましい範囲は、それぞれ一般式(I)におけるm、n、 L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 及び X^{k+} の好

ましい範囲と同様である。

【0066】一般式(I)で表される色素化合物は、任意の位置で結合して多量体を形成しているもよく、この場合の各单位は互いに同一でも異なっているもよく、またポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、セルロース等のポリマー鎖に結合しているもよい。

【0067】以下に、一般式(I)、一般式(II)、または一般式(III)で表される色素化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明の色素化合物はこれらに限定されるものではない。

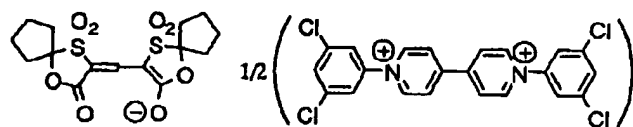
【0068】

【化18】

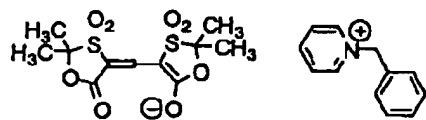
19
一般式 (II) で表される色素の具体例

20

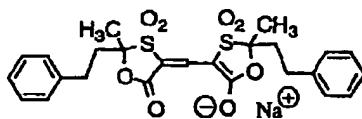
(II-1)



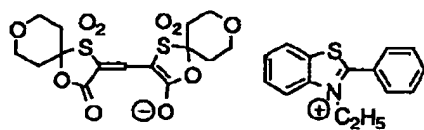
(II-2)



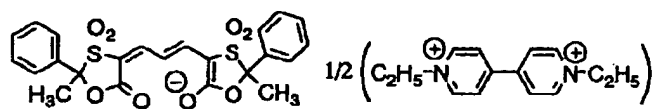
(II-3)



(II-4)

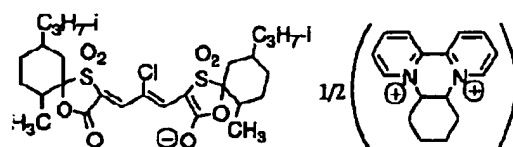


(II-5)

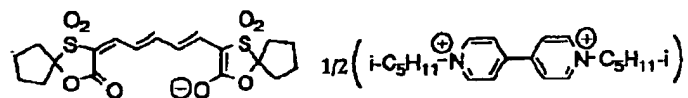


21
(II-6)

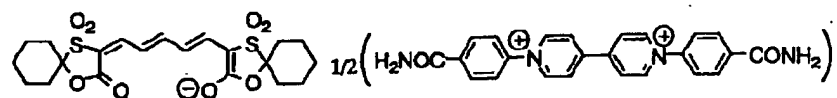
22



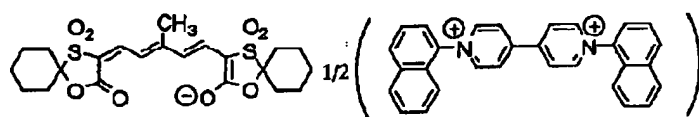
(II-7)



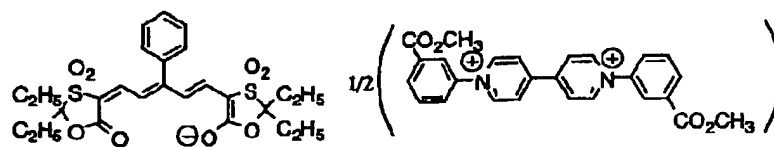
(II-8)

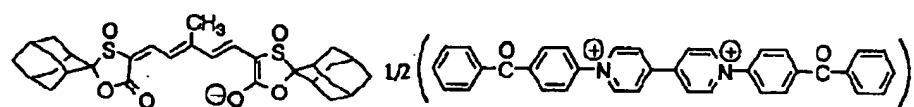


(II-9)

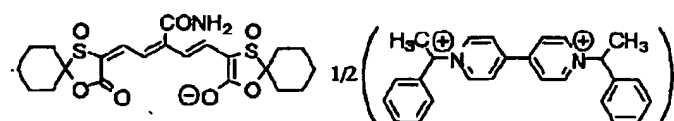


(II-10)

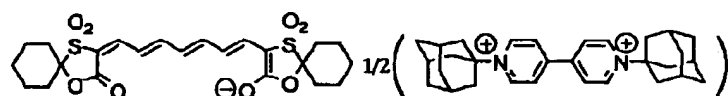


(II-11)²³

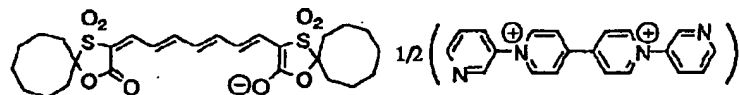
(II-12)



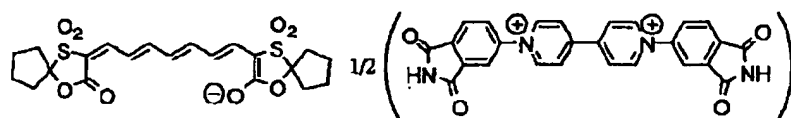
(II-13)



(II-14)



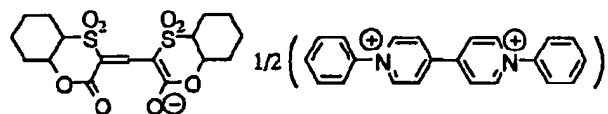
(II-15)



【0071】

* * 【化21】

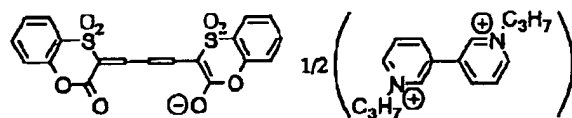
(I I I - 1)



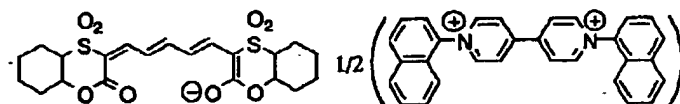
The image shows two chemical structures. On the left is a cyclic sulfonate ester, specifically a 1,3-dithiane derivative with a sulfonate group and a methyl group. On the right is a pyridinium salt, specifically a 1-methyl-4-phenylpyridinium cation with a methyl ester group.

$$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2 + 1/2 \left(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_5 \right)$$
$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \left(\text{C}_2\text{H}_5\text{-N}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{-N}^+\text{C}_2\text{H}_5 \right)$$

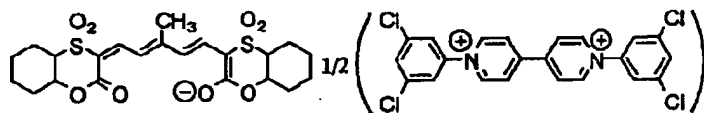
27
(III-6)



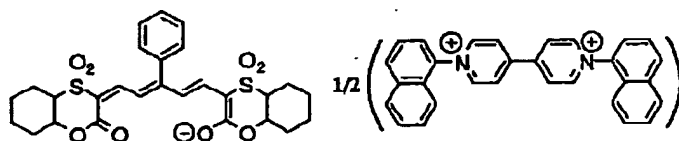
(III-7)



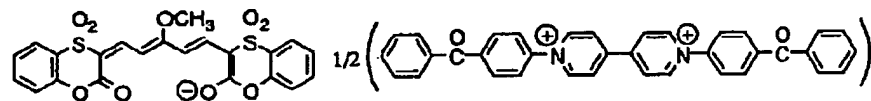
(III-8)



(III-9)



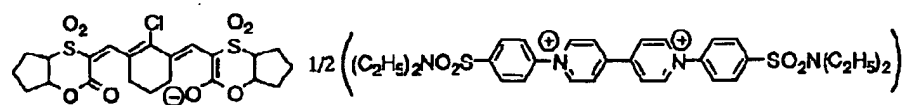
(III-10)



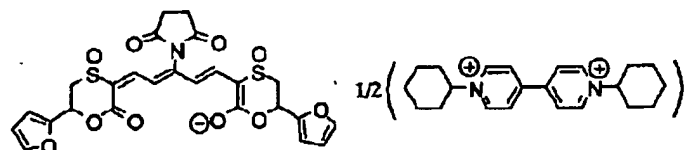
【0073】

* * 【化23】

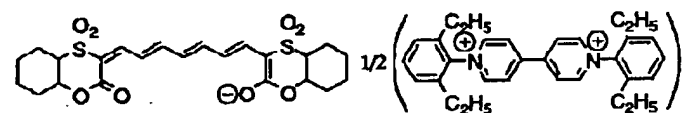
29
(III-11)



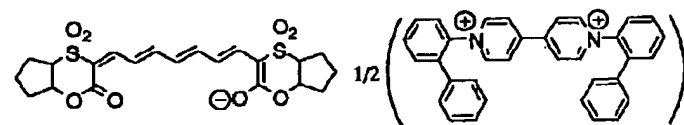
(III-12)



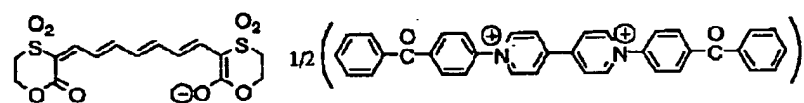
(III-13)



(III-14)



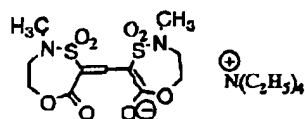
(III-15)



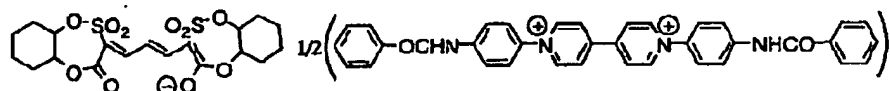
【0074】

* * 【化24】

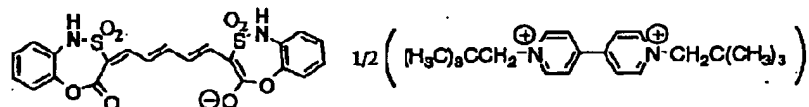
31
一般式 (I I) 及び (I I I) 以外の一般式 (I) で表される色素の具体例
(I-1)



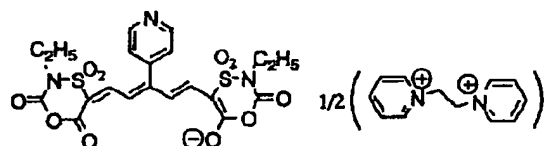
(I-2)



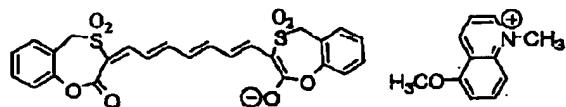
(I-3)



(I-4)



(I-5)

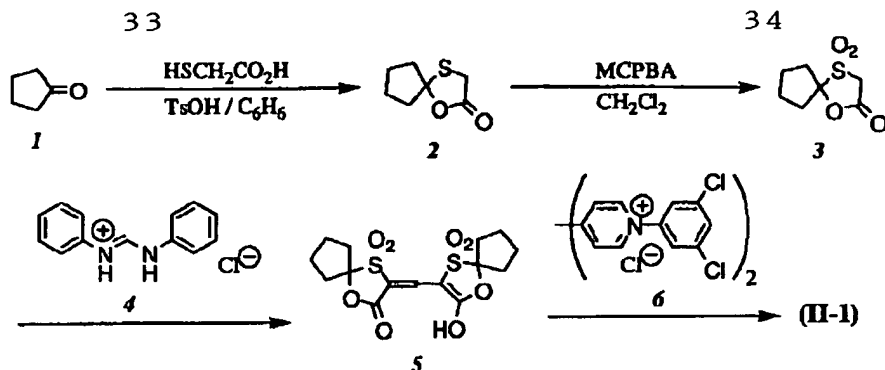


【0075】次に、一般式 (I) で表される色素化合物の合成例を示す。以下には、特定の化合物についての合成例を示すが、一般式 (I) で表される他の色素化合物についても同様に合成することができる。

* [色素化合物 (II-1) の合成] 色素化合物 (II-1) の合成スキームを下記に示す。

【0076】

* 40 【化25】



【0077】以下、上記合成スキームに従い、色素化合物(II-1)の合成方法について説明する。

(化合物2の合成) シクロペンタノン15.0g、チオグリコール酸16.4g及びパラトルエンスルホン酸2gをベンゼン0.5Lに分散し、水分分離装置(ディーンシュターク)を用いて3時間加熱還流を行った。放冷後、反応溶液を水、重曹水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を除去し、溶媒を留去することによって目的の化合物2:17.6gを淡黄色油状物として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR(CDC1₃) δ 1.60~2.40(m: 8H)、3.78(s: 2H)

【0078】(化合物3の合成) 化合物2:8.00gをジクロロメタン100mLに溶解し、室温で攪拌しながらメタクロロ過安息香酸17.5gのジクロロメタン100mL溶液を1時間かけて滴下した。3時間加熱還流、放冷後、反応溶液を重曹水、塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を除去し、溶媒を留去することによって得られた黄色固体をイソプロピルアルコールから再結晶することによって、目的の化合物3:2.1gを淡黄色結晶として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR(CDC1₃) δ 1.62~2.41(m: 8H)、3.90(s: 2H)

【0079】(化合物5の合成) 化合物3:1.90g、化合物4:1.16gをN,N-ジメチルホルムアミ*

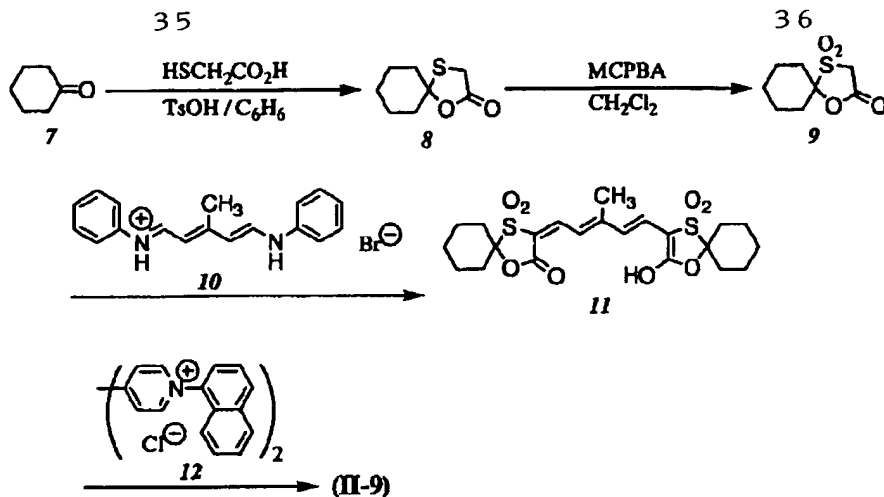
*ド50mLに分散し、室温で攪拌しながらトリエチルアミン1.1mLを添加した。3時間攪拌後、反応溶液を水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を除去し、溶媒を留去することによって黄色固体が得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂/CH₃OH=5/1)によって精製し、目的の化合物5:1.2gを淡黄色粉末として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ 1.61~2.43(m: 16H)、8.15(s: 1H)

【0080】(色素化合物(II-1)の合成) 化合物5:500mgをメタノール15mLに溶解し、室温で攪拌しながら化合物6:332mgのメタノール5mL溶液を添加した。2時間攪拌の後、析出した結晶を濾取、メタノールで洗浄し、乾燥することによって、目的の色素化合物(II-1)420mgを淡黄色結晶として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ 1.60~2.42(m: 16H)、8.15(s: 1H)、8.18(b s: 3H)、9.14(b s: 2H)、9.75(b s: 2H)

【0081】[色素化合物(II-9)の合成] 色素化合物(II-9)の合成スキームを下記に示す。

【0082】

【化26】



【0083】以下、上記合成スキームに従い、色素化合物(II-9)の合成方法について説明する。

(化合物8の合成) シクロヘキサノン10.7g、チオグリコール酸10.0g及びパラトルエンスルホン酸2gをベンゼン0.5Lに分散し、水分分離装置(ディーンシュターク)を用いて3時間加熱還流を行った。放冷後、反応溶液を水、重曹水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を留去することによって目的の化合物8:14.8gを淡黄色油状物として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR(CDC1₃) δ 1.30~2.12(m:10H)、3.72(s:2H)

【0084】(化合物9の合成) 化合物8:6.00gをジクロロメタン60mLに溶解し、室温で攪拌しながらメタクロロ過安息香酸17.2gのジクロロメタン100mL溶液を1時間かけて滴下した。室温で6時間攪拌した後、2.5時間加熱還流した。放冷後、反応溶液を重曹水、塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を留去することによって得られた無色油状物にイソプロピルアルコールを加え、晶析することによって、目的の化合物9:3.35gを無色結晶として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR(CDC1₃) δ 1.32~2.15(m:10H)、3.91(s:2H)

【0085】(化合物11の合成) 化合物9:3.00g、化合物10:2.52gをN,N-ジメチルホルムアミド30mLに分散し、室温で攪拌しながらトリエチルアミン3.1mLを添加した。3時間攪拌後、反応溶液*

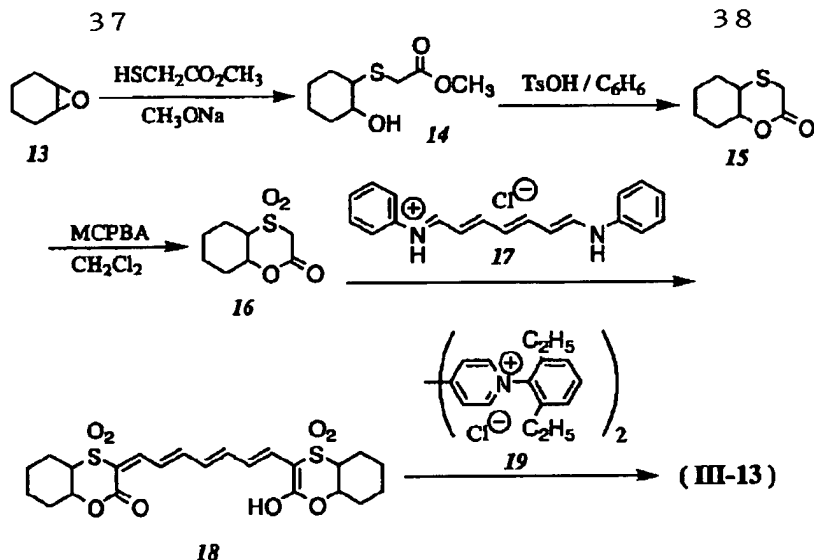
*を水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を留去することによって赤褐色固体が得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂/CH₃OH=5/1)によって精製し、目的の化合物11:1.2gを赤褐色粉末として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ 1.21~2.05(m:20H)、2.13(s:3H)、6.30(d:2H)、7.52(d:2H)

【0086】(色素化合物(II-9)の合成) 化合物11:500mgをメタノール15mLに溶解し、室温で攪拌しながら化合物12:248mgのメタノール5mL溶液を添加した。2時間攪拌の後、析出した結晶を濾取、メタノールで洗浄し、乾燥することによって、目的の色素化合物(II-9)419mgを深緑色結晶として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ 1.25~2.00(m:20H)、2.16(s:3H)、6.31(d:2H)、7.55(d:2H)、7.54(d:1H)、7.78(m:2H)、7.90(bs:1H)、8.11(bs:1H)、7.28(d:1H)、8.41(bs:1H)、9.17(bs:2H)、9.79(bs:2H)

【0087】[色素化合物(III-13)の合成] 色素化合物(III-13)の合成スキームを下記に示す。

【0088】

【化27】



【0089】(化合物14の合成) チオグリコール酸メチル27.0gをメタノール100mLに溶解し、室温で攪拌しながら、ナトリウムメトキシド14.5gを添加した。これにシクロヘキセンオキシド13:25.0gを20分間かけて滴下した。室温で1時間攪拌の後、2時間加熱還流した。放冷後、氷水冷却しつつ濃塩酸30mLを滴下した。酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を留去することによって目的の化合物14:43.4gを淡黄色油状物として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.15~3.50 (m: 8H)、2.04 (s: 2H)、3.60~3.80 (m: 1H)、3.75 (s: 3H)、4.00~4.26 (s: 1H)

【0090】(化合物15の合成) 化合物14:20.4g及びバトリルエンスルホン酸5gをトルエン2L中に分散し、水分分離装置(ディーンシュターク)を用いて7時間加熱還流を行った。放冷後、反応溶液を水、重曹水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を留去することによって粗結晶を得た。これをイソプロピルアルコールから、再結晶することによって、目的の化合物15:18.5gを無色結晶として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.15~2.35 (m: 8H)、3.00 (dt: 1H)、3.22 (d: 1H)、3.70 (d: 1H)、4.16 (dt: 1H)

【0091】(化合物16の合成) 化合物15:8.74gをジクロロメタン100mLに溶解し、室温で攪拌しながらメタクロロ過安息香酸18.4gのジクロロメタン100mL溶液を1時間かけて滴下した。室温で4時間攪拌した後、2時間加熱還流した。放冷後、反応溶液を重曹水、塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を留去することによって得られた無色油状物にイソプロピルアルコールを加え、品*50

*析することによって、目的の化合物16:8.29gを無色結晶として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.39 (m: 2H)、1.65 (m: 2H)、1.97 (m: 2H)、2.35 (m: 2H)、3.16 (dt: 1H)、4.15 (d: 1H)、4.26 (d: 1H)、4.45 (dt: 1H)

【0092】(化合物18の合成) 化合物16:3.00g、化合物17:2.28gをN,N-ジメチルホルムアミド30mLに分散し、室温で攪拌しながらトリエチルアミン3.1mLを添加した。3.5時間攪拌後、反応溶液を水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を留去することによって濃青色固体が得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂/CH₃OH=10/1)によって精製し、目的の化合物18:2.31gを濃青色粉末として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ 1.40 (m: 4H)、1.67 (m: 4H)、2.00 (m: 4H)、2.37 (m: 4H)、3.17 (dt: 2H)、4.50 (dt: 2H)、6.30 (t: 1H)、7.16 (t: 2H)、7.29 (t: 2H)、7.53 (d: 2H)

【0093】(色素化合物(III-13)の合成) 化合物18:500mgをメタノール15mLに溶解し、室温で攪拌しながら化合物19:248mgのメタノール5mL溶液を添加した。2時間攪拌の後、析出した結晶を濾取、メタノールで洗浄し、乾燥することによって、目的の色素化合物(III-13)410mgを深緑色結晶として得た。¹H-NMRによる同定データを以下に示す。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ 1.40 (m: 4H)、1.66 (m: 4H)、2.01 (m: 4H)、2.38 (m: 4H)、3.18 (dt: 2

H)、4.49 (dt: 2H)、6.31 (t: 2H)、7.15 (t: 2H)、7.30 (t: 2H)、7.53 (m: 4H)、7.70 (t: 1H)、9.11 (d: 2H)、9.65 (d: 2H)

【0094】次に、本発明の光情報記録媒体について説明する。本発明の光情報記録媒体は、基板上にレーザ照射により情報の記録が可能な記録層を有し、この記録層が前記一般式 (I) で表される色素化合物を含有することを特徴とする。

【0095】本発明の光情報記録媒体においては、記録再生に用いる光の波長に応じて、前記一般式 (I) で表される色素化合物の中から、適当な色素化合物を選択して用いることができる。例えば、CD-Rで用いられる中心波長780nmの半導体レーザで記録する場合には、一般式 (I) において $n=3$ の色素化合物、DVD-Rで用いられる波長630~660nmの半導体レーザで記録する場合には、 $n=1$ 又は2の色素化合物、波長550nm以下の半導体レーザで記録する場合には、 $n=0$ の色素化合物を有効に用いることができる。

【0096】また、前記一般式 (I) で表される色素化合物は、単独で用いてもよく、あるいは二種以上を併用してもよい。また、前記一般式 (I) で表される色素化合物とこれ以外の色素化合物とを併用することもできる。

【0097】次に、本発明の光情報記録媒体の構造について説明する。本発明の光情報記録媒体は、上記の通り、基板上に前記一般式 (I) で表される色素化合物を含む記録層を有するものであれば、特に制限はないが、本発明の光情報記録媒体をCD-Rに適用する場合には、トラックピッチ1.4~1.8 μ mのプレグループが形成された厚さ1.2 \pm 0.2mmの透明な円盤状基板上に、前記一般式 (I) で表される色素化合物を含む記録層、光反射層、及び保護層をこの順に設けた構成であることが好ましい。また、本発明の光情報記録媒体をDVD-Rに適用する場合には、下記の態様であることが好ましい。

【0098】(1) トラックピッチ0.6~0.9 μ mのプレグループが形成された、厚さが0.6 \pm 0.1mmの透明な円盤状基板の該プレグループが設けられた側の表面に、本発明に係る前記一般式 (1) で示される色素化合物を含む記録層が設けられてなる二枚の積層体を、それぞれの記録層が内側となるように接合してなる、厚さ1.2 \pm 0.2mmの光情報記録媒体。

【0099】(2) トラックピッチ0.6~0.9 μ mのプレグループが形成された、厚さが0.6 \pm 0.1mmの透明な円盤状基板の該プレグループが設けられた側の表面に、本発明に係る前記一般式 (1) で表される色素化合物を含む記録層が設けられてなる積層体と、該円盤状基板と略同じ寸法の円盤状保護板とを、記録層が内側となるように接合してなる、厚さ1.2 \pm 0.2mm

の光情報記録媒体。なお、上記の態様においても記録層の上には光反射層が設けられていることが好ましい。また光反射層の上には更に保護層が設けられていてもよい。

【0100】基板 (又は下塗層) 上に形成されるプレグループは、トラッキング用溝又はアドレス信号等の情報を表す凹凸 (プレグループ) であり、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形あるいは押出成形する際に直接基板上に前記のトラックピッチで形成されることが好ましい。また、プレグループの形成を、プレグループ層を設けることにより行ってもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうち少なくとも一種のモノマー (またはオリゴマー) と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プレグループ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型 (スタンパー) 上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。プレグループ層の層厚は、一般に0.05~100 μ mの範囲にあり、好ましくは0.1~50 μ mの範囲である。

【0101】本発明の光情報記録媒体を波長550nm以下の短波長レーザ対応光ディスクに適用する場合、CD-RやDVD-Rよりも高い記録密度を達成するために、より狭いトラックピッチのプレグループが形成された基板を用いることが可能である。この場合、トラックピッチは0.3~0.8 μ mの範囲にあることが好ましく、更に0.4~0.6 μ mの範囲にあることが好ましい。

【0102】次に、本発明の光情報記録媒体を、その製造工程に従い詳細に説明する。基板 (保護基板も含む) は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えば、ガラス; ポリカーボネート; ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂; ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂; エポキシ樹脂; アモルファスポリオレフィンおよびポリエステル等を挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0103】記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善および接着力の向上および記録層の変質防止などの目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン

酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤をあげることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005~20 μ mの範囲にあり、好ましくは0.01~10 μ mの範囲である。

【0104】アプレグループの深さは30~200nmの範囲にあることが好ましく、またその半値幅は、0.2~0.9 μ mの範囲にあることが好ましい。またアプレグループ層の深さを150~200nmの範囲にすることにより反射率をほとんど低下させることなく感度を向上させることができ、特にCD-Rに好ましい。

【0105】基板上（又は下塗層）のアプレグループが形成されているその表面上には、本発明に係る前記式で示される色素化合物からなる記録層が設けられる。記録層には、更に耐光性を向上させるために一重項酸素クエンチャーとして従来から知られている種々の化合物を含有することができる。クエンチャーの代表例としては、特開平3-224793号公報に記載の一般式(III)、

(IV) もしくは (V) で表される金属錯体、ジインモニウム塩、アミニウム塩や特開平2-300287号公報や特開平2-300288号公報に示されているニトロソ化合物などを挙げるこ

【0106】記録層の形成は、本発明に係る色素、更に所望によりクエンチャー、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行うことができる。色素記録層形成用の塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、乳酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2,2,3,3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げるこ

とができる。上記溶剤は使用する化合物の溶解性を考慮して単独または二種以上組み合わせる用いることができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤などの各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0107】結合剤の例としては、例えばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂；ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、色素に対して一般に0.01~50倍量（質量比）の範囲にあり、好ましくは0.1~5倍量（質量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液の色素の濃度は一般に0.01~10質量%の範囲にあり、好ましくは0.1~5質量%の範囲にある。

【0108】塗布方法としては、スプレー法、スピコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げるこ

【0109】上記記録層の上に、情報再生時における反射率の向上の目的で、光反射層が設けられる。光反射層の材料である光反射性物質はレーザ光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼であり、特に好ましいものはAgである。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組み合わせで、または合金として用いてもよい。光反射層は、例えば上記反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般に10~300nmの範囲とすることができ、好ましくは50~200nmの範囲である。

【0110】光反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられていてもよい。この保護層は、基盤の記録層が設けられていない

側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。保護層に用いられる材料としては、例えば、 SiO 、 SiO_2 、 MgF_2 、 SnO_2 、 Si_3N_4 などの無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを光反射層上及び/または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらの適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1~100 μm の範囲とすることができる。

【0111】以上の工程により、基板上に記録層、及び光反射層、そして所望により保護層を設けた記録媒体を作製することができる。

【0112】更に、上記のようにして二枚の記録媒体を作製し、これらを、各々の記録層が内側となるように接着剤で貼り合わせることにより、2つの記録層を持つDVD-R型の光情報記録媒体を製造することができる。また、得られた積層体と該積層体の基板と略同じ寸法の円盤状保護基板とを、その記録層が内側となるように接着剤で貼り合わせることにより、片側のみに記録層を持つDVD-R型の光情報記録媒体を製造することができる。

【0113】次に、本発明の情報記録方法について説明する。本発明の情報記録方法は、上記の光情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。まず、光情報記録媒体を定線速度(CDフォーマットの場合は1.2~14m/秒)または定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザー光などの記録用のレーザー光を照射する。この光の照射により、記録層と光反射層との界面に空洞を形成(空洞の形成は、記録層または光反射層の変形、あるいは両層の変形を伴って形成される)するか、基板が肉盛り変形する、あるいは記録層に変色、会合状態の変化等により屈折率が変化することにより情報が記録されると考えられる。

【0114】記録光源としては、CD-Rの場合、中心波長780nmの発振波長を有する半導体レーザーが用い

られ、DVD-Rの場合、可視域、通常600nm~700nm(好ましくは620~680nm、更に好ましくは630~660nm)の範囲の発振波長を有する半導体レーザーが用いられる。

【0115】より短波長の光源としては、例えば、390~410nmの範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザー、中心発振波長が515nmの青緑色半導体レーザー、及び中心発振波長が850nmの赤外半導体レーザーから発振されたレーザー光を光導波路型の第2高調波発生(SHG)素子を用いて半分の波長の光に変換して中心発振波長が425nmのレーザー光を出力する青紫色SHGレーザー等が好適に使用される。

【0116】上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら記録時と同じ波長を持つ半導体レーザー光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【実施例】次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0117】[実施例1] 前記色素化合物(II-1)を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、記録層形成用塗布液(濃度: 1質量%)を得た。この塗布液を表面にスパイラル状のアレグループ(トラックピッチ: 0.6 μm 、グループ幅: 0.3 μm 、グループの深さ: 0.15 μm)が射出成形により形成されたポリカーボネート基板(直径: 120mm、厚さ: 0.6mm)のそのアレグループ側の表面にスピンコート法により塗布し、記録層(厚さ(アレグループ内): 約120nm)を形成した。次に、記録層上に銀をスパッタして厚さ約100nmの光反射層を形成した。更に、光反射層上にUV硬化性樹脂(SD318、大日本インキ化学工業(株)製)を塗布し、紫外線を照射して硬化させ、層厚7 μm の保護層を形成した。以上の工程により、実施例1に係る光ディスクを製造した。

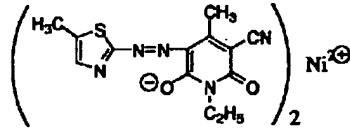
【0118】[実施例2~5] 色素化合物(II-1)を表1に示す色素化合物に代えた(使用量は変更なし)こと以外は実施例1と同様にして、実施例2~5に係る光ディスクを製造した。

【0119】[比較例1~4] 色素化合物(II-1)を下記に示す比較用色素化合物A~D(使用量は変更なし)に代えたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1~4に係る光ディスクを製造した。

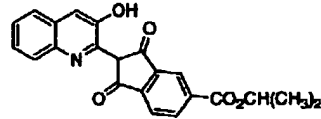
【0120】

【化28】

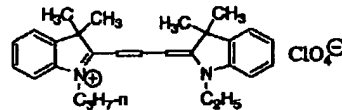
比較化合物A (特開平11-53758号記載の具体例(a))



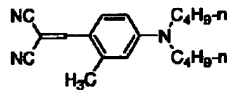
比較化合物B (特開平11-53758号記載の具体例(b))



比較化合物C (特開平11-53758号記載の具体例(c))



比較化合物D (特開平11-53758号記載の具体例(f))



【0121】[光ディスクとしての評価] 作製した光ディスクに、線速度3.5m/秒で14T-EFM信号を発振波長408nmの青紫色半導体レーザを用いて記録した後、記録した信号を再生した。最適パワーでの変調度、グルーブ反射率及び感度を測定した。記録及び記録*

*特性の評価は、パルステック社製「DDU1000」を用いて行った。評価結果を表1に示す。

【0122】

【表1】

表1

	記録層に 用いた化合物	未記録部 反射率 (%)	変調度 (記録 パワー: 7mW) (%)	感度 (mW)
実施例1	II-1	85	59	12
2	II-2	82	58	13
3	III-1	84	60	12
4	III-4	85	61	11
5	I-1	79	62	15
比較例1	A	44	37	20
2	B	54	45	19
3	C	35	34	20
4	D	47	45	17

【0123】上記表1に示す結果から、本発明の色素化合物を含有する記録層を有する光ディスク(実施例1~5)は、比較化合物A~Dを含む記録層を有する光ディスク(比較例1~4)に比べて、上記青紫色半導体レーザによる短波長レーザに対して高い反射率を示し、かつ高い変調度を与え、しかも高感度であることがわかる。従って、本発明の色素化合物を用いることで、短波長レーザに対して高い記録特性を備えた光ディスクが得られることがわかる。

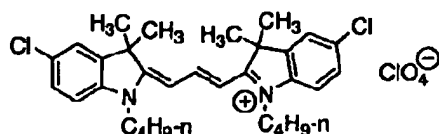
【0124】[実施例6] 色素化合物(II-9)を2、※50

※2、3、3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、記録層形成用塗布液を得た。この塗布液を、表面にスパイラルプレグルーブ(トラックピッチ: 0.8μm、グルーブ幅: 0.4μm、グルーブの深さ: 0.15μm)が射出成形により形成されたポリカーボネート基板(直径: 120mm、厚さ: 0.6mm)のそのプレグルーブ側の表面に、スピンコートにより塗布し、記録層(厚さ(グルーブ内): 約200nm)を形成した。

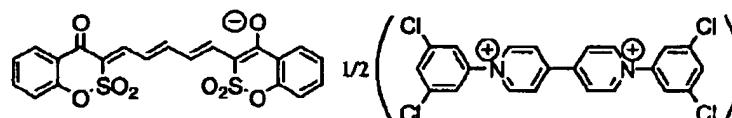
【0125】記録層上に銀を蒸着して、厚さ約100nmの光反射層を形成し、基板上に記録層及び光反射層が

この順で設けられた積層体を作製した。別に透明なポリカーボネート基板(円盤状保護基板、直径:120mm、厚さ:0.6mm)を用意した。そして上記で得られた積層体と円盤状保護基板とを記録層が内側となるように接着剤(スリーボンド社製)を用いて接合させた(厚さ1.2mm)。以上の工程により、実施例6に係るDVD-R型光ディスクを製造した。

【0126】[実施例7~10]色素化合物(II-9)を
表2に示す色素化合物に代えた(使用量は変更なし)*
比較用色素化合物(E)



比較用色素化合物(F)



比較用色素化合物(G)

【0129】[光ディスクとしての評価] 作製したDVD-R型光ディスクに、波長635nmの半導体レーザー(記録パワー7mW)からのレーザー光をNA0.6のレンズで集光し、線速度3.68m/s、変調周波数4M 30 Hzで信号を記録した。更にこれらをキセノンランプ(14万ルクス)で48時間照射するという強制条件下※

※に置いた。照射前後における記録特性をパルステック社製「OMT2000」を用いて測定した。得られた評価結果を表2に示す。

【0130】

【表2】

	記録層に 用いた化合物	変調度 (%)	ジッタ/n s 照射前/照射後	ブロックエラー 照射前/照射後
実施例 6	II-9	66	8.0/9.0	0/0
7	II-11	63	8.2/9.2	0/0
8	III-8	64	8.1/9.1	0/0
9	III-10	65	8.0/9.1	0/0
10	I-3	61	7.9/9.5	0/0
比較例 5	E	60	9.9/21.3	0/55
6	F	51	9.8/12.0	0/10
7	G	46	9.6/17.8	0/33

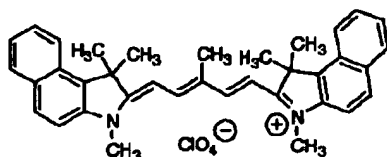
【0131】上記表2に示す結果から、本発明の色素化合物を含有する記録層からなるDVD-R型光ディスク(実施例6~10)は、本発明の色素化合物を含有しない従来の記録層を有するDVD-R型光ディスク(比較例5~7)に比べて、高い変調度を示しており、従って、高い信号強度を高感度で得られることがわかる。また、実施例のDVD-R型光ディスクは、光照射前後において低いジッタ値および低いブロックエラー値を示し、読み取りエラーが起りにくいという特長を強制条件★50

★下でも保持し得る高い安定性を備えていることがわかる。

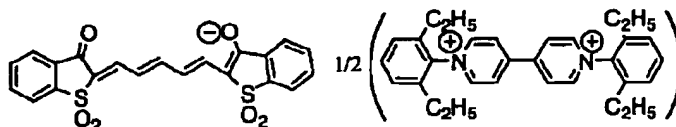
【0132】[実施例11]色素化合物(II-13)を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、記録層形成用塗布液を得た。この塗布液を表面にスパイラルアプレグループ(トラックピッチ:1.6μm、グループ幅:0.4μm、グループの深さ:0.17μm)が射出成形により形成されたポリカーボネート基板(直径:120mm、厚さ:1.2mm)のそのアプレ

ループ側の表面にスピコートし、記録層（厚さ（プレグループ内）：約200nm）を形成した。次に、記録層上に銀をスパッタして厚さ約100nmの光反射層を形成した。更に、光反射層上にUV硬化性樹脂（UV硬化剤3070、スリーボンド社製）を塗布し、紫外線を照射して層厚3μmの保護層を形成した。以上の工程により、実施例11に係るCD-R型光ディスクを製造した。

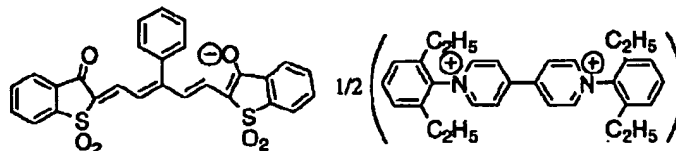
【0133】〔実施例12～15〕色素化合物（II-13）を表3に示す色素化合物に代えた（使用量は変更*10）
比較用色素化合物（H）



比較用色素化合物（I）



比較用色素化合物（J）



【0136】〔光ディスクとしての評価〕作製したCD-R型光ディスクに、4倍速で3T-EFM信号を波長780nmのレーザ（記録パワー7mW）で記録した後、更にこれらをキセノンランプ（14万ルクス）で48時間照射するという強制条件下に置いた。照射前後に※

*し）こと以外は実施例11と同様にして、実施例12～15に係るCD-R型光ディスクを製造した。

【0134】〔比較例8～10〕色素化合物（II-13）を下記に示す比較用色素化合物H、I、J（使用量は変更なし）に代えたこと以外は実施例11と同様にして、比較例8～10に係るCD-R型光ディスクを製造した。

【0135】

【化30】

※おける記録特性をバルステック社製「OMT2000」を用いて測定した。得られた評価結果を表3に示す。

【0137】

【表3】

	記録層に 用いた化合物	変調度 (%)	ジッタ/ns 照射前/照射後	ブロックエラー 照射前/照射後
実施例 11	II-13	58	6.2/7.0	0/0
12	II-15	55	6.4/7.3	0/0
13	III-13	57	6.2/7.1	0/0
14	III-15	56	6.2/7.1	0/0
15	I-5	54	6.6/7.5	0/0
比較例 8	H	48	7.5/22.1	0/51
9	I	50	7.1/8.5	0/10
10	J	51	7.0/8.0	0/3

【0138】上記表3に示す結果から、本発明に係る色素化合物を含有する記録層からなるCD-R型光ディスク（実施例11～15）は、本発明の色素化合物を含有しない従来の記録層を有するCD-R型光ディスク（比★50

★較例8～10）に比べて、高い変調度を示しており、従って、高い信号強度を高感度で得られることがわかる。また、実施例のCD-R型光ディスクは、光照射前後において低いジッタ値および低いブロックエラー値を示

51

し、読み取りエラーが起りにくいという特長を強制条件下でも保持し得る高い安定性を備えていることがわかる。

【0139】

【発明の効果】本発明によれば、優れた記録特性を有すると共に、その記録特性を長期間に渡り維持することができる高い安定性を有する光情報記録媒体、及びこの光

52

情報記録媒体を用いた情報記録方法が提供される。また、本発明によれば、記録光の波長に応じた設計が容易な色素記録層を有する光情報記録媒体、及びこの光情報記録媒体を用いた情報記録方法が提供される。また、本発明によれば、優れた記録特性を有し、光情報記録媒体の記録層色素として使用可能な新規な色素化合物が提供される。